

PRODUCTION OF PROPYLENE-ETHYLENE BLOCK COPOLYMER

Patent Number: JP3084014
Publication date: 1991-04-09
Inventor(s): GOKO NOBUAKI; others:
Applicant(s): MITSUBISHI KASEI CORP
Requested Patent: ☐ JP3084014
Application: JP19890221003 19890828
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F297/08
EC Classification:
Equivalents: JP2782826B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the title copolymer having excellent low temperature impact resistance by polymerizing liquefied propylene in the presence of hydrogen, taking out a slurry from a polymerizer, classifying by a classification system, feeding coarse particles to a copolymerizer after removal of residual monomer and returning fine particles to the original polymerizer.

CONSTITUTION:Liquefied propylene is polymerized in the presence of a stereoregular catalyst by a propylene polymerizer 1, a formed propylene polymer slurry is taken out, fed through a concentrator 3 to a classification system 4 by a pump 2. A slurry containing a large amount of coarse particles and a slurry containing a large amount of fine particles are collected. The former is introduced through a heat exchanger 5 to a degassing system 6 maintained under pressure, unreacted liquefied propylene is evaporated and vaporized until flash ratio reaches 5-80%, sent to a succeeding ethylene propylene vapor-phase polymerizer 8. The latter is returned to the original propylene polymerizer 1 and polymerized to continuously give the objective polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平3-84014

⑪ Int. Cl.⁵

C 08 F 297/08

識別記号

MRH

庁内整理番号

7142-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑭ 発明の名称 プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法

⑮ 特 願 平1-221003

⑯ 出 願 平1(1989)8月28日

⑰ 発 明 者 郷 古 宜 昭 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成株式会社内

⑰ 発 明 者 上 原 弓 人 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑰ 発 明 者 松 田 行 正 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑰ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑰ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 立体規則性触媒の存在下、まず第1段階においてプロピレンの重合を液化プロピレンおよび水素の存在下1つ又は2つ以上の直列に連続した重合槽で行ない、次に第2段階として得られたプロピレン重合体スラリーをエチレン・プロピレン共重合槽に送り、エチレン・プロピレン共重合を實質的に不活性溶媒および液化プロピレンが存在しない気相中で行なわせるプロピレン-エチレンブロック共重合体の連続製造方法に於いて、

(1) 分級システムをプロピレン重合槽間又はプロピレン重合槽とエチレン・プロピレン共重合槽との間に少なくとも1組設け、プロピレン重合槽から抜き出したスラリーから粗粒子を多く含むスラリーと微粒子を多く含むスラリーを取得し、粗粒子を多く含む

スラリーは後続のエチレン・プロピレン共重合槽に供給し、微粒子を多く含むスラリーは元のプロピレン重合槽に戻すこと。

(2) 上記分級システムから取り出された粗粒子を多く含む重合体スラリーを、加圧下に保たれた脱ガスシステムに導入し、フラッシュ率が5%以上80%以下となる様に未反応液化プロピレンを蒸発気化させた後、後続のエチレン・プロピレン気相共重合反応器に供給すること。

を特徴とするプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(3) 分級システムに於いて元のプロピレン重合槽に戻すスラリーと後続重合槽に供給するスラリーの重量比が30/70~99/1の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(4) 分級システムが、濃縮器と沈降液力分級器とよりなるものであり、プロピレン重合槽から抜

き出したスラリーをまず濃縮器に供給して高濃度スラリーと低濃度スラリーに分け、次いで沈降液分級器内で両スラリーを向流的に接触させることによって粗粒子を多く含むスラリーと微粒子を多く含むスラリーとを取得することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(4) 分級システムにある濃縮器が液体サイクロンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(5) 脱ガスシステムが二重管式熱交換器と流動槽を組み合わせたものから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(6) 第2段階の気相重合が攪拌流動槽で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のプロピレン-エチレ

ンブロック共重合体の製造方法。

(7) プロピレン重合槽、脱ガスシステム、気相重合槽の各々の間に圧力差を設け、その力によりスラリーもしくは固体を移送することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(8) 立体規則性触媒が、アルミニウム含有量がチタンに対するアルミニウムの原子比で0.15以下であって、かつ錯化剤を含有する固体三塩化チタン系触媒錯体と有機アルミニウム化合物とを主体とする触媒系であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第7項に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は低温耐衝撃性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法に関する。

(従来の技術)

結晶性ポリプロピレンの低温に於ける耐衝撃性

改良の為にゴム成分とのブレンド、或いはプロピレンに少量のエチレンを共重合する方法、或いは、プロピレン単独重合に次いでエチレン・プロピレンを共重合する所謂ブロック共重合等が行なわれている。プロピレン-エチレンブロック共重合体の一般的な連続製造法としては、二つの重合槽を直列に接続し第1槽でプロピレンの重合を行ない、第2槽でエチレンとプロピレンの共重合を行なうという方法がよく知られている。

しかしながら、2槽による連続製造法により得られる重合体は回分式によって得られるものに比して、依然低温耐衝撃性に劣る傾向がある。これは、第1槽のプロピレン重合槽をショート・パスした粒子に帰因する高エチレン・プロピレン共重合体成分組成を有する粒子によるゲルの生成によるものと考えられている。そこで重合槽を多数直列に結合させ触媒自体の滞留時間分布を回分式の場合に近づける方法(特公昭49-12589)とか、第1槽のポリプロピレン粒子を濃縮・分級し、ショート・パスの触媒粒子、成長不十分な小

粒径粒子等を除去する方法(特開昭51-135987、55-116716)或いは、第1段重合槽中のスラリーを、攪拌しつつ反応器壁より抜き出し、該抜き出しスラリーをスラリー媒体と同種の新鮮な媒体で向流洗浄することで実質的に小粒子成分の少ないスラリーを得て、第2段共重合槽へ供給する方法(特開昭55-106533)などが知られている。

これらの方法については、単なる多槽直列方式では、装置が複雑高価となるばかりでなく、その設置面積も大きくなり製品のコストアップとなかなかない点、また単なる分級プロセス方式では若干の耐衝撃性に改良が見られるものの、回分式に比較するとまだ劣るとかいった欠点が依然存在していた。

一方、本発明者等は特開昭58-49716において、本発明の中の1つの分級システムについて提案を行なった。

更に近年、気相重合の技術開発が進み、プロピレンブロック共重合体の製造についても種々の気

相重合プロセスが提案されている。

しかしながら、本発明者らが提案した上記の方法に於いては分級システムから、プロピレン重合体スラリーをそのまま気相重合槽に供給すると、同伴する液状プロピレンや少量の不活性溶媒により気相重合槽内に温度分布が生ずるとか、均一な流動状態が得られなくなる等のトラブルを引き起こす傾向があった。一方、液化プロピレンを気化させる脱ガス槽を利用する方法も提案されているが、単なる脱ガスのみでは気相重合反応器内に滞留時間分布に帰因する高共重合体成分含有粒子による粘着性粒子が形成され、流動不良や器壁付着、塊状化を生じし、安定運転は必ずしも容易ではなかった。

(本発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、様々なプロセス検討を行なった結果、プロピレン重合槽の分級システムと、脱ガスシステムとを組み合わせ、ある特定の条件で運転制御することにより、諸問題が容易に解決でき低温耐衝撃性に優れた製

重合槽に供給し、微粒子を多く含むスラリーは元のプロピレン重合槽に戻すこと。

(Ⅱ) 上記分級システムから取り出された粗粒子を多く含む重合体スラリーを、加圧下に保たれた脱ガスシステムに導入し、フラッシュ率が5%以上80%以下となる様に未反応液化プロピレンを蒸発気化させた後、後続のエチレン・プロピレン気相共重合反応器に供給すること。

を特徴とするプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法に存する。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

前段のプロピレン単独重合は、1つの重合槽又は2つ以上の重合槽を直列に接続したものに立体規則性触媒、有機アルミニウム化合物、(必要により立体規則性向上の為の第3成分) 水素、及び液化プロピレンを連続的に供給してプロピレン自身を溶媒とする実質的な単独重合を行なう。この第1段階のプロピレン重合は、プロピレンの単独重合のほかプロピレンと少量のプロピレン以外の

品を安定に製造できることを見出し、本発明に到達した。

(課題を解決するための手段)

本発明の特徴は、立体規則性触媒の存在下、まず第1段階においてプロピレンの重合を液化プロピレンおよび水素の存在下1つ又は2つ以上の直列に連続した重合槽で行ない、次に第2段階として得られたプロピレン重合体スラリーをエチレン・プロピレン共重合槽に送り、エチレン・プロピレン共重合を実質的に不活性溶媒および液化プロピレンが存在しない気相中で行なわせるプロピレン-エチレンブロック共重合体の連続製造方法に於いて、

(1) 分級システムをプロピレン重合槽間又はプロピレン重合槽とエチレン・プロピレン共重合槽との間に少なくとも1組設け、プロピレン重合槽から抜き出したスラリーから粗粒子を多く含むスラリーと微粒子を多く含むスラリーを取得し、粗粒子を多く含むスラリーは後続のエチレン・プロピレン共

α-オレフィン、例えばエチレンとの共重合を含むものであってもよい。この場合のプロピレン以外のα-オレフィンの量はプロピレンに対して通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下とする。

ここで立体規則性触媒とは、チタン含有固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とから成るが、特に限定されず、公知の触媒が用いられる。チタン含有固体触媒成分としては、公知の三塩化チタン型、或いは担体担持型触媒のいずれでも良く、特に限定されるものではない。

三塩化チタンを主成分とする触媒としては、従来公知の三塩化チタンが使用できる。たとえばボールミル粉碎で活性化処理を行なった三塩化チタン、更にそれを溶媒抽出した三塩化チタン、β型三塩化チタンをエーテル類等の錯化剤で処理し、更に四塩化チタンで処理してAと含有量をT1に対する原子比で0.15以下にした三塩化チタン、エーテル類の存在下、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で処理して板状物とし、これを更に加熱して固体としてAと含有量をT1に対する原

子比で0.15以下とした三塩化チタン等があげられる。

これらの三塩化チタンのうち特に好ましいのは、アルミニウム含有量がチタンに対するアルミニウムの原子比で0.15以下、好ましくは0.1以下、さらに好ましくは0.02以下であり、かつ錯化剤を含有するものである。

上記チタン含有固体触媒成分に対し、共触媒として使用される有機アルミニウム化合物は、一般式 AlR'_mX_{3-m} (式中、 R' は炭素数1~20の炭化水素基、 X はハロゲンを表わし、 m は $3 \geq m > 1.5$ の数を示す) で表わされる。チタン含有固体触媒成分が固体のマグネシウム化合物を含有する担体担持型触媒成分である場合は、 AlR'_m 、又は AlR'_m と AlR'_mX_{3-m} の混合物を使用するのが好ましい。一方、チタン含有固体触媒成分が、三塩化チタンを主成分とする場合は、 AlR'_mX_{3-m} を使用するが、具体的には、通常にジエチルアルミニウムクロライド、ジノルマルプロピルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウム

クロライド、等である。

又、必要により用いられる立体規則性向上の為の添加剤である第3成分としては、N、O、P又はSi等を含む種々の電子供与性化合物やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物が好適に用いられる。

上記のチタン含有固体触媒成分は、そのまま重合に用いても良いが、有機アルミニウム化合物の存在下、予め少量のオレフィンを予備的に重合処理して使用すると重合体の粉体性状(例えば嵩密度)が改善される。この前処理は、公知の条件がそのまま採用できる。前段のプロピレンを主体とした重合は、液化プロピレン中で行なわれ、複数の反応器を直列に接続して実施してもよいが、本発明の方法の効果は顕著なので1槽で十分目的を達成することができる。このプロピレン単独重合体の量は、全重合体量の70~95重量%となる様に重合温度及び重合時間が選ばれる。

標準的な重合温度は40~100℃、好ましくは55~80℃である。又、重合圧力は、液化プ

ロピレンの分圧、分子量調節剤として用いる水素の圧力および触媒成分の希釈剤として用いた不活性炭化水素の分圧等の合計となるが、通常は5~40 kg/cm²-Gである。

本発明による分級操作は、前段のプロピレン重合を終了したスラリーに対して行なうが、この前段の重合を2つ以上の重合槽で行なう場合は、第1槽或いは第2槽のプロピレン重合の途中で行なった方がより効果が大である。又、本発明による分級システムは1組で十分であるが、より確実にする為、2組以上とすることもできる。

分級システムは、特に限定されず、例えば液体サイクロンによって構成することもできるが、好適にはプロピレン重合槽(1)(第1図参照)から抜き出したスラリーをスラリー濃度の高いスラリーと低いスラリーとに分ける為の濃縮器(3)と、上記高、低濃度スラリーを向流接触させることによって、粗粒子を多く含むスラリーと微粒子を多く含むスラリーを得るための液力分級器(4)より成る。このうち濃縮器としては、液体サイク

ロン、遠心分離器、濾過器等が用いられるが、連続運転の場合液体サイクロンが操作性に優れ、装置も小型かつ安価で設置面積も少なく済むことから好適に用いられる。この液体サイクロンは、直列に複数基設置し、第1サイクロンからの低濃度スラリーを第2サイクロンに供給すれば、第2サイクロン出の低濃度スラリーのスラリー濃度は、1基のみの場合に比べさらに低くできるので、液力分級器での分級効率にはさらに増大する。液体サイクロン(3)での低濃度スラリー(サイクロン上部のスラリー)及び高濃度スラリー(サイクロン下部のスラリー)の量比は、重合体粒子と溶媒を合わせた重量比が50/50~1/99となるのが好ましい。好適な条件下においては、低濃度スラリー部の粒子濃度を殆んどゼロとすることが出来、この時本発明の効果は最も大きくなる。

液体サイクロン(3)下部から、抜き出された高濃度スラリーは、沈降液力分級器(4)上部に供給され、液体サイクロン上部から抜き出され沈降液力分級器の下部から流入された低濃度スラリ

一と分級器内で向流接触する。

重合体粒子のうち、粗粒（十分に成長した粒子）を含むスラリーは分級器内を向流液に逆らって粒子群として沈降したのち、胴部抜出し口より、後流側に送り出される。

一方、微粒（成長不十分の粒子）を含むスラリーは、上記向流液に同伴して分級器上部より抜き出され、元のプロピレン重合槽（1）に戻すこととなる。

分級器上部から元のプロピレン重合槽（1）に戻す微粒を含むスラリーと、分級器下部から後流に送られる粗粒を含むスラリーとの量比は、大きい方が本発明効果は大であるが、これは、生産レート、スラリーポンプ能力、及び採用できる圧力バランス等により決められる。通常は30/70～99/1、好ましくは、50/50～98/2の範囲で運転される。

分級器下部に供給する低濃度スラリーに、重合時の媒体と同一の新鮮な媒体を混入使用することも可能である。いずれにせよ、この分級システム

に於いて、安定運転を確保し、分級効率も高く維持するには、分級器下部に供給する低濃度スラリーの流量を厳密にコントロールすることが最重要である。

かくして得られた、粗粒を含むスラリー即ち、分級により粒度が揃った重合体粒子を含むスラリーは、後続の脱ガス系に移送され、加圧下、液状オレフィンを蒸発し固体状となった重合体粉末は、後続の気相共重合に供される。脱ガス系は好適には二重管式熱交換器及び流動フラッシュ槽から構成される。

本発明では、液状オレフィンを蒸発気化させ、固体の重合体粉末を分離する際、この脱ガス槽を加圧下に維持し、且つ、このフラッシュ率が5～80%になる様な条件に保つことが重要である。

ここでフラッシュ率（f）は、スラリー中の液体プロピレンのガス化割合の尺度であって、断熱状態を仮定して、次の様に定義し、計算するものとする。

$$f_1 (\%) = \frac{\bar{C}_{ps} \times (PP) \times (t_1 - t_2)}{(\Delta H_2 - \Delta H_1)}$$

$$+ \frac{(\Delta H_1 - \Delta H_2) \times (100 - (PP))}{\times (100 - (PP))}$$

t_1 : 重合槽内のスラリーの温度（℃）

t_2 : 脱ガス槽の圧力条件下におけるプロピレンの飽和液体温度（℃）

\bar{C}_{ps} : ポリプロピレンパウダーの $t_1 \sim t_2$ 間の平均比熱（kcal/kg・℃）

ΔH_1 : 重合槽における液体プロピレンのエンタルピー（温度 t_1 、圧力 P_1 ）
（kcal/kg）

ΔH_2 : 脱ガス槽におけるプロピレンの飽和液体温度での液体プロピレンのエンタルピー（kcal/kg）

ΔH_3 : 同上蒸気プロピレンのエンタルピー
（kcal/kg）

(PP) : 重合槽からのスラリー濃度

(wt%)

また、脱ガス槽に供給するに先立ち、予め加熱を行なうなどの断熱系と異なる場合は、当然、それらの寄与（ f_1 ）の総和としてフラッシュ率（f）を求める。

$$f = \Sigma f_i$$

例えば、脱ガス槽に供給するに先立ち、二重管式熱交換器によりスラリーを加熱した場合は、これによるフラッシュ率の寄与（ f_2 ）は、

$$f_2 (\%) = \frac{(t_3 - t_4) \times W_1}{(\Delta H_2 - \Delta H_1) \times W_2} \times \bar{C}_{ps} \times (1 - (PP) \times 0.01)$$

$$f (\%) = f_1 + f_2$$

t_3 : 二重管式熱交換器外管熱水入口温度（℃）

t_4 : 出口温度（℃）

\bar{C} : $t_3 \sim t_4$ 間の加熱媒体の平均比熱（kcal/kg・℃）

W_1 : 二重管式熱交換器加熱媒体循環量（kg/H）

W_2 : 重合槽からのスラリー流入量（kg/H）

となる。

即ち、フラッシュ率が80%を超えるような常圧系へのフラッシュ乾燥の如き、急激な脱ガスが行なわれた場合には、液相プロピレン中に溶解、あるいは重合体粒子中に包含されていた非晶質重合体が、ポリマー粒子表面に不均一に析出、付着することにより粒子相互の凝集現象が起こり、後続の気相重合槽での流動不良や器壁付着、塊状化の原因となる。また、場合によっては、触媒成分である有機アルミニウム化合物や第3成分の飛散、劣化により気相重合の性能が著しく損なわれることもある。また、フラッシュ率が5%未満では脱ガス系の効果が認められない。

本発明で使用する脱ガス装置は、ガス流動のみによる流動乾燥器型または、ガス流動及び機械的攪拌を併用した攪拌流動槽型、機械的混合のみによる混合槽型等種々のものが適用できる。蒸発熱は、ジャケットによる加熱や、流動用ガスの顕熱を加熱源とする方法、あるいは、予め、二重管式熱交換器等により加熱しておく方法等により与え

られるが、流動用ガスの顕熱を加熱源として、用いる事が好ましい。攪拌流動槽型の場合は、流動、混合補助用のガス量が流動乾燥器型より少なくて済み、流動開始速度の1.0~2倍程度の極く小さな空塔線速を与えれば十分である。

この脱ガス槽の運転条件は、圧力5~30 kg/cm²、好適には10~25 kg/cm²、温度30~90℃、好適には60~90℃で、でオレフィンが系内で凝縮しない条件が選ばれる。

また、この脱ガス槽での粉体の平均滞留時間は、任意にとれるが、長過ぎる場合は経済的に不利であるばかりでなく、ここでの後重合によるゲルあるいはフィッシュ・アイ発生の原因となるので好ましくなく、通常は1~120分、好ましくは3~30分程度が採用される。

以下、本発明の好適な一例を第1図によって説明するが、本発明は、この例により何ら限定されるものではない。

前述の分級システムにより粒度が揃った重合体粒子のスラリーは、まず、二重管式熱交換器(5)

に送られ、ここで液化オレフィンの一部が蒸発気化する。

最も望ましい二重管式熱交換器出口でのフラッシュ率は、80%以下である。フラッシュ率が80%を超えると粉体性状の大幅な悪化となり好ましくない為、望ましいフラッシュ条件となる様に伝熱面積、過熱水蒸気量又はジャケット加熱温度等を調整するとよい。

この二重管式熱交換器である程度フラッシュしたスラリーは、さらに流動フラッシュ槽(6)に於いて完全フラッシュする。該流動フラッシュ槽の温度は、オレフィンの液化温度以上の30~90℃に維持すればよく、その温度制御は、重合体粒子中に含まれる触媒成分を不活性化しない方法であればよい。例えば、流動フラッシュ槽で気化したオレフィンを熱交換器で再加熱して、フラッシュ槽へ再循環する方法が熱効率もよく好適である。第1図に示した様なプロセスの場合には、二重管式熱交換器(5)の外管に流す加熱媒体の温度や量及び流動フラッシュ系の熱交換器(11)

の温度により調節することができる。

一方、操作圧力は、5~30 K Gで、前段のプロピレン重合槽、フラッシュ槽、後段の共重合槽である気相重合槽と順次圧力を低下する様にプロセスを組むことにより、極めて有利なスラリー或いは固体の移送が可能となる。又、この流動フラッシュ槽での滞留時間は、適宜決めることが出来るが、粉体性状を良いものとする為に約10分程度とすることが望ましい。

本発明において、気相下でエチレンとプロピレンの共重合を行なうが、このときにプロピレン以外の α -オレフィンを含んでいても良い。これらの α -オレフィンの例としては炭素数2~8、好ましくは炭素数2~6の α -オレフィンが挙げられる。気相重合の条件は、通常30~100℃、1~50 kg/cm²であって、重合体全体に占める重合割合が3~50重量%、好ましくは10~30重量%になるように重合又は共重合させる。より好ましい態様であるエチレン-プロピレン混合ガスを用いる場合にはそのガスの組成(プロピレ

ン/(エチレン+プロピレン))は通常10~90モル%、好ましくは20~80モル%である。

また、この後段の気相重合を多段に分けて行なうこともでき、しかも各反応器で、重合温度、水素濃度、単量体組成、反応量比を変えることもできる。

本発明において後段の気相重合に使用される装置は特に限定されず、公知の流動床、攪拌槽、攪拌装置付き流動床、移動床等の装置が好ましく用いられ、連続的に重合を行なうことができる。これらのうち、攪拌流動槽を用いることが特に好ましい。

気相重合終了後、連続的に取り出されたポリマーは、必要に応じてアルキレンオキシサイドやアルコール、水素による不活性化処理あるいは脱灰処理、溶媒による非晶質ポリマーの除去などを行なってもよい。

(実施例)

本発明を更に具体的に説明する為に、以下実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例

が供給された。サイクロン上部からは固体粒子の殆んど存在しない上澄液を取り出し、これを液力分級器(4)下部より $2\text{ m}^3/\text{H}$ で供給した。

サイクロン下部より抜き出した高濃度スラリーは、そのまま分級器上部に供給され、前述の上澄液と向流的に接触させた。この分級器上部より抜き出されたスラリーは微粉が含まれている為、元のプロピレン重合槽に循環され、分級器下部から抜き出されたスラリー濃度約35%の粗粒が主体のスラリーは、 $0.15\text{ m}^3/\text{H}$ で後流の二重管式熱交換器流動フラッシュ槽に供給された。

まず、二重管式熱交換器(5)の出口に於けるフラッシュ率が50~55%となる様に外管の加熱温水により調節すると共に、流動フラッシュ槽は、下部より供給する加熱プロピレンガス(約100℃)により槽内圧力を $15\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ 、温度を60℃に維持した。これにより、該フラッシュ槽に供給したスラリー中の液化プロピレンは、該加熱プロピレンガスによって、加熱気化されガス状プロピレンとなり、再循環された。

により限定されるものではない。

実施例1

第1図に示されるプロセスの様に、内容積 1.7 m^3 及び 2 m^3 の反応器(1)及び(8)の間に、液体サイクロン(3)と沈降液力分級器(4)からなる分級システム及び二重管式熱交換器(5)と流動フラッシュ槽(6)からなる脱ガスシステムを組み込んだプロセスによりプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造を実施した。プロピレン重合槽(1)には、液化プロピレン、水素を気相の水素組成が6mol%となる様、又、ジエチルアルミニウムモノクロライド、メタクリル酸メチルを特開昭59-12905の実施例-1と同様にして製造した三塩化チタン型触媒に対して、各々5、0.3モル比となる様に供給した。重合温度は6.5℃、圧力は $28\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ であり、重合槽内の液量が 1 m^3 となる様調節した。この重合槽で重合したスラリーは、スラリー濃度約35%であり、スラリーポンプ(2)により昇圧され液体サイクロン(3)に約 $10\text{ m}^3/\text{H}$ の流量

得られた固体状ポリプロピレンパウダーは、気相重合槽(8)に送り、プロピレンとエチレンとの共重合を行なった。気相重合槽(8)は混合良化の為、補助的に攪拌翼を設けた該重合槽へはガスブローア(10)によりエチレン、プロピレン及び水素の混合ガスを循環した。重合温度は60℃、圧力は $14.0\text{ kg}/\text{cm}^2$ となる様循環ガスによりコントロールした。又、平均滞留時間は、約2時間とした。その結果、メルトフローレートMFR=2.5g/10min、嵩密度 $\rho_s=0.46\text{ g}/\text{cc}$ 、エチレン含有量6wt%、ゲル100ヶ/250 cm^2 程度のプロピレン-エチレンブロック共重合体が、長期的にかつ安定に製造できた。結果を第1表に示した。

なお、ゲルの評価は得られた製品粉末にBHT(2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)0.1重量%、Irganox 1010、0.1重量%、ステアリン酸カルシウム0.1重量%を添加し、内径40mmのペレタイザーで230℃でペレット化した後、厚さ23 μm の空冷インフレー

ションフィルムに成形し、このフィルム250mm² 当りについて直径0.05mm以上の大きさのゲルの 数を測定することにより行った。

比較例1

脱ガス系を設けず、分級系より抜き出したプロピレン重合体を未反応の液化プロピレンと固体重合体粒子とを分離することなく直接気相反応器に供給したことを除いて実施例1と同様にプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造を行った。結果を第1表に示した。この場合、得られた重合体粉末の嵩密度が低くなっていることがわかる。

比較例2

二重管式熱交換器(5)の出口に於けるフラッシュ率を90%とした以外は実施例1と同様にプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造を行った。結果を第1表に示した。この場合はゲル発生も多く、プロセス的にも品質的にも安定した製造はできなかった。

比較例3

分級システムがないことを除いて実施例1と同

様にした。結果を第1表に示した。この場合にはゲルの発生が増大し、物性も著しく悪化した。また粉体性状も満足のいくものではなかった。



第 1 表

| | プロセス | 物 性 | | |
|------|------|------------|-----------------------|------------------------|
| | | フラッシュ率 (%) | ρ _g (g/cc) | (EPR) (wt %) |
| 実施例1 | 分級系 | 50~55 | 0.46 | 12.5 |
| 比較例1 | 脱ガス系 | — | 0.40 | 12.0 |
| 2 | 分級系 | 90 | 0.34 | 12.8 |
| 3 | 分級系 | 50~55 | 0.43 | 12.3 |
| | ゲル | | | (/250mm ²) |
| | | | | 200~300 |
| | | | | 300~400 |
| | | | | 1500~2500 |
| | | | | 3000~6000 |

(発明の効果)

本発明によりゲルの発生の少ない、即ち低温耐衝撃性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体を連続的に安定して製造することができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一態様を示したフローダイアグラムである。図中の数字は以下のものを表わしている。

1…プロピレン重合槽、2…スラリーポンプ、3…凝縮器、4…液力分級器、5…二重管式熱交換器、6…流動フラッシュ槽、7…ガスパロー、8…気相重合槽、9…サイクロン、10…ガスパロー。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

第 1 図

